

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003549644

WPI Acc No: 1982-97641E/198246

**Toner contg. polymeric binder - having carboxyl gps. crosslinked with metal cpd. or amine**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: MITSUHASHI Y; MURAKAWA K; UCHIYAMA M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3215550	A	19821111	DE 3215550	A	19820426	198246 B
JP 57178249	A	19821102	JP 8164939	A	19810427	198249
JP 57178250	A	19821102	JP 8164941	A	19810427	198249
JP 57178251	A	19821102				198249
GB 2101757	A	19830119	GB 8212073	A	19820427	198303
GB 2101757	B	19841121				198447
DE 3215550	C	19860703				198627
JP 88058352	B	19881115				198849
JP 89017579	B	19890331				198917

Priority Applications (No Type Date): JP 8164941 A 19810427; JP 8164939 A 19810427; JP 8164940 A 19810427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3215550	A	55		

Abstract (Basic): DE 3215550 A

Polymeric binder (I) used in a toner contains carboxyl gps. and has a Mw/Mn ratio of over 4.0. It is reacted with a crosslinker (II), pref. a decomposable metal cpd. (IIA), polyoxyethylene-alkylamine (IIB) or alkylpropylenediamine (IIC).

Pref. (I) is a vinyl polymer and can already be crosslinked. It is a soln. polymer with a gel content of max. 50% and a Tg of 50 deg.C or over. (IIA) has a decomposition temp. of 10-600 deg.C. The toner is produced by reacting (I) with (II), pref. with (IIA) at a temp. below its decomposition temp. or with (IIB) or (IIC), in the presence of a toner cpd. pref. a dyestuff or magnetic powder. Alternatively, (IIA) is mixed with a polymer contg. no COOH gps., then (I) is added and the mixt. is melt-kneaded so that (I) reacts with (IIA).

The toner is used for developing electrostatic charge images in electrophotography and electrostatic recording and printing processes and is esp. suitable for fixing with hot rollers. It fixes well and avoids the offset phenomenon.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-178249

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08  
C 08 F 8/42

識別記号

庁内整理番号  
6715-2H  
6946-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月2日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ トナー

2号キヤノン株式会社内

⑯ 特 願 昭56-64939

⑰ 発 明 者 村川和則

東京都大田区下丸子3丁目30番

⑱ 出 願 昭56(1981)4月27日

2号キヤノン株式会社内

⑲ 発 明 者 内山正喜

⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キヤノン株式会社内

2号

㉑ 発 明 者 三橋康夫

㉒ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

東京都大田区下丸子3丁目30番

明 細 書

1. 発明の名称

トナー

2. 特許請求の範囲

重量平均分子量／数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) の値が4.0より大きいビニル系重合体と分解性の金属化合物とを反応せしめて得られた重合体を含むことを特徴とするトナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーに関するものであり、特に熱ローラー定着に適したトナーに関するものである。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公開42-23910号公報及び特公開43-24748号公報等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナ

- 画像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。

上述の最終工程であるトナー像を紙などのシートに定着する工程に関しては種々の方法や装置が開発されている。現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナーに対し融着性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、熱ローラー表面とトナー像とが融着状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセッ

ト現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが熱ローラー定着方式の必須条件の一つとされている。

特公開 51-23354 号公報に記載されているように、このようなオフセット現象は低分子量樹脂を用いた場合に生じやすい。それゆえに同公報にも記載されているように架橋された樹脂を用いることによりオフセット現象を防止できないかと考えられるが、本発明者らが検討したところ、単に架橋された樹脂を作成しても必ずしも良好でないことがわかった。特に、架橋度を高くすると、定着温度が高くなり、また融性トナーの場合には定着温度が上昇し、耐オフセット性が悪くなるので問題が多い。

また、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えば、ローラー表面をトナーに対して融性の優れた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の腐蝕を防止する

ためにシリコンオイルの如き融性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行なわれている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体が加熱により蒸発して使用者に不快感を与えること及びオフセット防止用液体を供給するための装置が必要のため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。

それゆえ、オフセット防止用液体の供給によつてオフセットを防止する方向は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナーの開発が望まれているのが現状である。また当然のことではあるが、トナーは定着特性以外にも耐ブロッキング特性、現像特性、転写性、クリーニング性等において優れていることが必要であるが、従来のトナーは下記のような欠陥を一つ又はそれ以上有していた。すなわち加熱によつて比較的低い温度で容易に熔融するトナーの多くは貯成中もしくは複写機内にかい

てケーシングするか融解しやすい。多くのトナーは環境の湿度変化によつて、その摩擦電気特性及び流動特性が不良になる。また多くのトナーでは、連続使用による繰り返しの現像によるトナー粒子とキャリアー粒子の衝突及びそれらと感光体表面との接触によるトナー、キャリアー粒子及び感光体の相互劣化によつて、得られる画像の濃度が変化し、或いは背景濃度が増し、複写物の品質を低下させる。さらに多くのトナーでは、潜像を有する感光体表面へのトナーの付着量を増して、複写画像の濃度を増大させようとすると、通常背景濃度が増大し、いわゆるカブリ現象を生じる。従つて、種々のトナー特性が優れており、且つ熱ローラー定着法に適しているトナーが望まれている。

それゆえ本発明の目的は上述したトナーの欠陥を克服した、優れた物理的及び化学的特性を有するトナーを提供することにある。

本発明の目的は定着性が良好で特に耐オフセット性の良好な熱ローラー定着用のトナーを提

供するものである。

更に、本発明の目的は、荷電性が良好でしかも使用中に常に安定した荷電性を示し、鮮明でカブリのない画像の得られる熱ローラー定着用のトナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、流動性に優れ、凝集を起さず、耐衝撃性にも優れている熱ローラー定着用のトナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、トナー保持部材或いは感光体表面への付着物の少ない熱ローラー定着用のトナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は、融性現像剤とした場合には、良好で均一な融性を示し、熱ローラー定着が可能な融性トナーを提供するものである。

その特徴とするところは、重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) の値が 4.0 より大きいビニル系重合体と分解性の金属化合物とを反応せしめて得られた重合体を含有するトナーにある。

本発明に係る熱ローラー定着用トナーは物理

的及び化学的特性に優れており、また本トナーを使用することにより、定着ローラー表面にオフセット防止用被体を塗布しない場合にもオフセットを生じることなく、良好な熱ローラー定着を行なうことができるので、定着量を簡便・極量化でき、さらに、安定で非常に優れた画像特性を有しているため、複写機の安定性及び信頼性を著しく向上することが可能になる。

すなわち、本発明のトナーでは、バインダー樹脂が分解性の金属化合物と反応して一種の架橋を施された状態になり、常温での機械的性質が改良され、耐衝撃性や柔軟性に優れ、さらに、帯電特性も向上し、その結果、トナーとしての画像特性が改善される。さらに、本発明のトナーを熱ローラー定着器で定着すると、高温での耐オフセット性が著しく向上する。しかるに、定着温度は対応する未反応重合体でトナーを作成したときとほぼ同等の定着温度を示す。

上記のような定着特性は、トナーのメルトインデックスが  $0.01 \sim 10 g/10 min$ 、(特に好ま

しくは  $0.1 \sim 6 g/10 min$ 、) の範囲にあると(試験条件は温度  $125^\circ C$ 、荷重  $10 kg$ 、充電量  $5 \sim 8 g$ )、特に優れた定着特性を示す。ここで、メルトインデックスは日本工業規格の融可能プラスチックの流れ試験方法 JIS K7210 記載の装置を用いて手動切り取り法で測定を行なった。

本発明では重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) の値が  $4.0$  よりも大きく(特に好ましくは  $1.0$  よりも大きい)かつ、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $100,000$  以上の重合体を用いるが、これを用いることにより、分解性の金属化合物との反応によつて所望の溶融粘度を持つ重合体を種やかな反応によつて容易に製造することができるので、所望の定着特性を有するトナーを安定に生産することができるのである。

後に具体的に示すように、 $M_w/M_n < 4$ 、 $M_w < 100,000$  の重合体を用いると、分解性の金属化合物との反応によつて所望の定着特性を有するトナーを得るためには、 $M_w/M_n$  が  $4.0$  以上の重

合体を用いる場合に比べて、前記反応がより速く起こるように金属化合物の量や反応条件を設定する必要があり、このような条件下では、耐オフセット性を示す範囲で反応を過不足ない状態で停止することが非常に難しく、所望の定着特性を有するトナーを再現性良く、安定に生産することができない。

一方、 $M_w/M_n > 4$ 、 $M_w > 100,000$  の重合体を用いると、耐オフセット性をトナーに持たせるためには、重合体を分解性の金属化合物と極度に反応させて架橋すれば良く、種かを条件で反応を行うことができ、反応の制御が容易になり、定着特性の優れたトナーを安定に生産できる。さらに、 $M_w/M_n > 4$ 、 $M_w > 100,000$  の重合体を分解性の金属化合物との反応によつて極く架橋すると、分子量分布がよりいつそう広くなり、最低定着温度を低く抑えたままで、トナーに耐オフセット性を持たせることが可能になる。

$M_w/M_n$  の値が  $4.0$  よりも大きく、 $M_w$  が  $100,000$  よりも大きい重合体を作成する方法と

しては、周知の溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の重合手段を用いて合成でき、分子量の異なる数種の樹脂を溶解または溶融状態で混合する方法。重合反応の途中で反応温度を変化させて作る方法、開始剤や連鎖移動剤等を調合することによつて製造する方法及び単量体から重合体を形成するときにある程度の架橋を施して  $M_w/M_n$  と  $M_w$  とを大きくする方法等があるが、これらの製造法のうちでも、架橋の程度を低い範囲内に抑えて  $M_w/M_n$  を調整する方法が本発明に最も相応しい方法であり、それは重合反応系に多官能性のモノマーを微量添加することによつて達成される。

一方、バインダー用重合体を合成するプロセスとしては、溶液重合法が相応しい。なぜなら、乳化重合法や懸濁重合法では過渡相である水に界面活性剤や分散安定剤等の添加剤を使用してモノマーを乳化或いは分散して重合し、さらに塩類等を加えて重合体を回収しているため、得られた重合体は上記のような親水性の添加剤を

含有している。このような親水性の添加剤がトナー中に存在すると、高湿下でトナーが吸湿して比抵抗の減少を招くなどトナーの電気的性質に悪影響を与える場合が多い。また、流注重合法では、重合度が大きくなるとゲル効果等の問題が生じ、重合反応の制御が非常に難しい。

一方、溶液重合法では、一般に親水性の有機溶媒中で重合反応を行うので、親水性の添加剤を必要とせず、さらに溶媒の存在により重合反応の制御が比較的容易になる。しかしながら、溶液重合法では、架橋度を大きくした場合、溶媒に不溶なゲルを生じて、重合反応の制御や重合後の重合体の回収が困難になるといった問題点がある。したがって、上記のような問題点を生じない範囲内の架橋度を持つ重合体を溶液重合で合成し、さらに本発明に従って、溶液重合法によって作られた若干の架橋を持つ重合体と分解性の金属化合物とを製造工程中で反応させ、トナーの定着特性に相応しい溶着粘度を与える程度まで架橋度を大きくすることによって、前

記した優れた特性を有する溶液重合法で作られる重合体をより簡便に熱ローラー定着用トナーに適用することが可能になる。

本発明において、 $M_w/M_n$ の値はゲル・パーメーション・クロマトグラフィーによつて測定した値から算出した。測定条件は、温度25℃で溶媒としてナトラヒドロフランを毎分1mlの流速で流し、試料濃度8mg/mlのナトラヒドロフランの試料溶液を0.5ml注入して測定する。なお、カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^5$ の分子量領域を適宜に測定するために、市販のポリステレンゲルカラムを複数本組合せるのが良く、例えば、waters社製の $\mu$ -styragel 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ の組合せや昭和電気社製のshodex A-802, 803, 804, 805の組合せが良い。試料の分子量測定にあつては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリステレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリステレン試料としては、例えば、

Pressure Chemical Co. 製成の東料ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^3$ ,  $21 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^4$ ,  $1.75 \times 10^5$ ,  $51 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.8 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリステレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

一方、本発明のトナーで、金属化合物と反応後の重合体のゲルコンテントが50%以上になると、重合体架橋が進み過ぎ、重合体の軟化状態となる温度が著しく上昇し、トナーを作成した場合、定着温度が高くなり好ましくない。それゆえ、金属化合物との反応によつて架橋された重合体のゲルコンテントは50%以下が良く、特に35%以下ならば、未架橋重合体とほぼ同程度の定着温度を示し、特に良好な結果が得られる。本発明でのゲルコンテントとは架橋されて溶剤に対して不溶性となつたポリマー部分の割合で、高架橋ポリマーの架橋度を表す一種の指標として使うことができる。ゲルコンテント

とは以下のようにして測定された値を以つて定義する。すなわち、金属化合物と反応した後の重合体を一定重量( $W_1g$ )を秤取り、ソックスレー抽出器等の抽出手段を用いて、その重合体中の可溶成分を溶媒により取り除き、さらに抽出されずに残つた試料を乾燥後秤量する( $W_2g$ )。ゲルコンテントは $W_2/W_1 \times 100$ (%)として計算される。このような溶媒としては、例えばトルエンが適当である。

さらに、金属化合物との反応によつて架橋された重合体の中でも、ガラス転移温度が50℃以上にあるものが、現像器内でトナーの吸着や感光体表面等への定着等の問題を起さないもので優れており、特に50℃から80℃にガラス転移温度のあるものがより好ましい。なお、重合体のガラス転移温度は示差走査熱量計によつて測定できる。

本発明の分解性の金属化合物と反応する重合体としては、一般にカルボキシル基、<sup>カルボニル基</sup>、<sup>アール基</sup>、<sup>エーテル基</sup>、<sup>フェノール基</sup>、<sup>アミノ基</sup>、<sup>アミド基</sup>など

があり、これらのうちでもカルボキシル基を含有する重合体が最も良好な反応性を示す。ビニル系重合体合成用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体などがあり、このようなモノマーを単独或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。重合体中に含まれるカルボキシル基含有モノマーの割合としては、0.1~30重量%が良好な結果を与え、0.5~20重量%の範囲にあると、特に好ましい結果が得られる。上記のようなカルボキシル基含有モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、p-クロルスチレンビニルナフタリン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル

ル酸オクタール、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、~~メタクリル酸ドデシル~~、メタクリル酸オクタール、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸の置換体；例えば、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸のジエステル誘導体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；例えば、ビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレンジグリコールジアクリレート、エチレンジグリコール~~メタ~~ジメタクリレート、1,3-ブタンジオール

ジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル、ジビニルアエリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物を単独若しくは混合物として用いることができる。前述のように、架橋された重合体のガラス転移点が50℃以上であるためには、未反応重合体のガラス転移点が40℃以上にあるのが好ましい。

本発明で使用する分解性の金属化合物としては、次の金属イオンを含むものが使用でき、金属イオンとしては1個以上の原子価を有する金属のイオンがある。通常は1個金属イオンには $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ などがあり、通常は2個金属イオンは $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ などである。また、通常は3個の金属イオンには $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ などがある。上記のような金属イオン化合物のうちでも分解性のものほど、良好な結果を与える。これ

は分解性のものの方が、化合物中の金属イオンがより容易に重合体中のカルボキシル基と結合しやすいためと推察される。この分解性金属化合物は、100℃の範囲（特に好ましくは100℃から400℃）に分解温度を有するものが良い。

本発明では、上記のような分解温度を有する金属化合物を分解温度以下の温度で反応せしめる。分解温度以上で反応すると、金属化合物が急激に分解し、カルボキシル基含有重合体と激しく反応するので、反応の制御が難しく、反応によつて形成される架橋の強度が大きくなり過ぎ、定着強度の上昇を招くので好ましくない。しかるに、分解温度以下で金属化合物と重合体とを反応させると、金属化合物の一部が徐々に分解して行くので、反応が漸かに進み、反応の制御が容易になり、所望の定着性能を有するトナーを安定に生産できる。

分解性の金属化合物でも有機金属系の化合物が重合体との相溶性や分散性に優れ、金属イオンによる架橋が重合体中でより均一に進むため

に、より優れた結果を与える。さらに上記のような分解性の有機金属化合物のうちでも、特に、気化性や昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である、金属イオンと配位や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチルアミン、サリチルアルブヒド、サリチロサリチル酸、ジターシヤリブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、プロピオンアセトンなどのβ-ジケトン類、などがある。

本発明においては、重合体と分解性の金属化合物とを反応せしめる温度は分解性の金属化合物の分解温度よりも低い（好ましくは50℃以上）ので、分解性の金属化合物の大部分は前記重合体と反応しない。それゆえ、本発明のトナー中に含有せしめる分解性の金属化合物の量は、通常に必要であり、また、それは化合物の種類によつて異なるものであるが概ね、未反応の金

属化合物も含めて、重合体100重量部に対して0.01~20重量部含まれていることが好ましく、0.1~10重量部を用いると、特に優れた結果が得られる。

本発明でのビニル系重合体と金属化合物との反応は、上記のような金属化合物を反応性の重合体とともにロールミルで混練するときに反応させる方法や、反応性の重合体の熱やシレン溶液中に金属化合物を加えて反応させる方法などがある。反応後の後処理工程を考慮に入れると、溶融混練法による反応が本発明に最も相応しい。その反応によつて先に重合体反応物を作製してバインダーとした後に、他のトナー材料と共にトナーを作製しても良いし、上記反応自体をトナー製造工程中のトナー材料の加熱混練時に行なわせても良い。

また、本発明のトナーは上記のような重合体を主要樹脂成分とするものであり、必要に応じて他の重合体、樹脂類を混合して使用することができる。混合して使用できる他の樹脂類とし

ては、モノマー成分としてカルボキシ基を含有しないモノマーからなるビニル系重合体及びモノマー成分としてビニルモノマーを含有しないもの、例えば、ポリステレン、ポリ-*p*-クロルステレン、ポリビニルトルエンなどのステレン及びその置換体の単重合体；ステレン-*p*-クロルステレン共重合体、ステレン-ビニルトルエン共重合体、ステレン-ビニルナフタリン共重合体、ステレン-アクリル酸エステル共重合体、ステレン-メタクリル酸エステル共重合体、ステレン-*o*-クロルメタクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-ビニルメチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルエチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルメチルケトン共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ステレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのステレン系共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、

天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クロロインデン樹脂、石油系樹脂、などが使用できる。

特に、140℃における溶融粘度が10~10<sup>6</sup> cpsのエチレン系オレフィン単重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体をトナー中に0.1~10重量部（より好ましくは0.2~5重量部）添加することにより、顔料や機能微粒子のトナーに対する分散性、相溶性が改善され、感光体表面、クリーニング部材、等に対する悪影響が少なくなつた。ここでエチレン系オレフィン単重合体もしくはエチレン系オレフィン共重合体として適用するものには、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、などがあり、



上記共重合体においてはオレフィンモノマーを50モル多〜100モル多（より好ましくは60モル多〜100モル多）含んでいるものが好ましい。

なお、薄膜粘度の測定はBrookfield法を用いここではB型粘度計に少量サンプルアダプターを取付けたものを用いた。

本発明のトナーにおいては、任意の適当な原料や染料が着色剤として使用される。例えば、カーボンブラック、鉄黒、フタロシアニンブルー、酞青、キナクリドン、ベンジジンイエローなど公知の染料がある。

さらに本発明のトナーを磁性トナーとする場合には、着色剤としての役割も兼ねて良いが、強磁性元素及びこれらを含む合金、化合物であるマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金などを従来より磁性材料として知られている磁性粉を含有せしめても良い。又荷電制御、凝集防止などの目的

のために、カーボンブラック、ニグロシン、金、金属錯塩、コロイド状シリカ粉末、フッ素系樹脂粉末などを添加せしめても良い。

本発明のトナーは種々の現像法に適用できる。例えば、蒸気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報などに記載された方法、フアブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション法などがある。

本発明に係るトナーを使用して紙などの被定着シート上に形成したトナー像は、その表面にオフセット防止用液体を供給しない定着ローラーを使用した場合にもトナーのオフセット現象を生じることなく紙ローラーで定着を行なうことができる。定着ローラーとしては、その表面を例えばテフロン（デュポン社製）、フルオン（ICI社製）及びケル-F（3M社製）を

どの非炭素系樹脂成いはシリコンゴム、シリコン樹脂で形成した平滑な面を有するものや場合によつては金属表面を有するものが使用できる。

以下に分解性の金属化合物に対して反応性を有するビニル系重合体の製造例を示す。

I. トルエン40重量部をセパラブルフラスコに入れ、さらにステレン75重量部、メタクリル酸ブタール20重量部、マレイン酸5重量部、ジビニルベンゼン0.5重量部とを加え、気相を窒素ガスで置換した後80℃に保ち、トルエン10重量部に過酸化ベンゾイル0.3重量部を溶解したものを30分かけて窒素ガスで置換した滴下ローターを用いて滴下し、さらに10時間80℃で攪拌した。次いで過酸化ベンゾイル0.3重量部を含むトルエン溶液5重量部を滴下し、さらに90℃に昇温して、その温度に5時間保ち、重合を完了した。冷却後大量のメタノール中で重合体を沈降させ、沈降物を分別後、60℃で乾燥し、回収した。この重合体のMw/Mnは、2.4で、Mwは

216,000であつた。

II. モノマーとして、ステレン80重量部、アクリル酸ブタール15重量部、アクリル酸2部、ジビニルベンゼン0.3重量部を用いることを除いては例Iと同様に行なつた。Mw/Mnは1.9でMwは188,000であつた。

III. モノマーとして、ステレン60重量部、メタクリル酸メチル10重量部、アクリル酸ブタール20重量部、メタクリル酸10重量部、ジビニルベンゼン0.7重量部を用いることを除いては例Iと同様に行なつた。Mw/Mnは4.0で、Mwは324,000であつた。

IV. モノマーとして、ステレン70重量部、メタクリル酸ブタール10重量部、マレイン酸モノブタール20重量部、ジビニルベンゼン0.5重量部を用いることを除いては例Iと同様に行なつた。Mw/Mnは1.3でMwは123,000であつた。

次に、前記重合体と分解性の金属化合物との反応は、下記のように行なつた。

V. 例Iで合成した重合体100重量部とアセチルアセトン鉄(III) (分解温度340℃) 0.8重量部をロールミルを用いて150℃の温度で30分混練した。この混練された重合体のグルコンテントを、溶媒としてトルエンを用いて抽出して求めた。グルコンテントは24%であった。

VI. 例Iで合成した重合体100重量部にキシレン100重量部に加え、温度を昇させながら溶解し、120℃まで加熱した。この重合体溶液に、アセチルアセトンコバルト(III) (分解温度310℃) 1重量部を加え、120℃で5時間反応させた。反応後、キシレンを除去し、重合体を得た。混練された重合体のグルコンテントは1%未満であった。

VII. 重合体として、例Iで合成したもの100重量部、金属化合物としてナリタル酸のクロム(III)塩2重量部を用いた以外は、例Vと同様な方法を用いて反応させた。グルコンテントは32%であった。

さらに、定着ローラーの温度を170℃に設定して連続5万枚の耐久テストを行なったが、画像反転温度は初期から5万枚後までほぼ一定に推移し、10万枚後を維持した。5万枚後も定着ローラーへのオフセット現象はなく、感光体ドラム表面等への定着や現像器内での炭化等問題は発生しなかった。

#### (比較例1)

例Iで合成した重合体100重量部を金属化合物とは反応させずにそのまま、マグネタイトの重量部と混合し、実施例1と同様にして現像剤を作った。

定着温度はほぼ150℃で、実施例1のトナーと同じであったが、温度の昇と共にオフセット現象が激しくなり、180℃で定着ローラー表面にはつきりとした画像の跡が認められるまでになった。

実施例1と同様にして、連続複写耐久をした所、500枚程度で画像上にオフセット物が再転写した跡が現われはじめ、1000枚で中止した。

VIII. 重合体として、例Iで合成したもの100重量部、金属化合物として、ジ-ターシャリブチルナリタル酸の亜鉛塩3重量部を用いた以外は例Vと同様にしてロールミル上で反応させた。グルコンテントは19%であった。以下、実施例により、本発明を説明する。

#### (実施例1)

例Vで合成した重合体100重量部とマグネタイト60重量部をロールミルを用いて混練し、冷却後、エア-ジェット型の粉砕機で微粉砕し、さらに分級により5~20μmの粒子を選別してトナーとした。トナーのメルティンダックスは125℃、10μmの条件で測定したところ、0.87%/10min、であった。

このトナー100重量部に疎水性のコロイダルシリカを0.5重量部外添し、現像剤とした。

上記現像剤を市販複写機NP-400RE (キヤノン製) に適用した。上記現像剤の定着温度は150℃であり、オフセット現象は定着温度である150℃から210℃まで認められなかった。

#### (比較例2)

溶融重合法により、合成されたスチレン-メタクリル酸ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体(モノマー比; 75:20:5, Mw/Mn=2.8, Mw=32,000) 100重量部に、アセチルアセトン鉄1.5重量部を加え、150℃で溶融混練した。しかし、反応の再現性は非常に悪く、一定の果物を生じた重合体を安定に作ることはできなかった。さらに、反応が巧く行った場合でも、このトナーのメルティンダックスは0.36%/10min、であったが、最低定着温度は180℃に大幅に上昇していた。

#### (実施例2)

例Iで合成した重合体100重量部、マグネタイト60重量部とを実施例1と同様にしてトナーとし、さらに現像剤を作成した。

実施例1と同様にして評価したところ、150℃で定着し、150℃~200℃以上でもオフセットを生じなかった。また耐久性能も優れていた。

## 〔実施例3〕

例目で合成した重合体100重量部、フェライト50重量部、カーボンブラック5重量部を使用した以外は実施例1と同様にしてトナーを作り、評価した。

定着温度は160℃で、160℃～200℃以上でもオフセットを生じなく、耐久性も良好であった。

## 〔実施例4〕

例目の重合体100重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを作り、さらに評価した。非常に優れた結果が得られた。

## 〔実施例5〕

例1で合成した重合体100重量部、アセチルアセトンアルミニウム(Ⅲ) (分解温度103℃) 0.5重量部をロールミル上で反応させ、架橋した。さらに反応物100重量部にマグネタイト60重量部、ポリエチレンワックス (熔融粘度が140℃で約120センチポイズ) 2重量部をロールミルを用いて混練した。混練物を冷却後、微粉砕

ミルを用いて混練した。この混練物の冷却物を微粉砕し、トナーとし、評価した。良好な結果が得られた。

## 〔実施例6〕

例目の重合体100重量部をアセチルアセトンマグネシウム2重量部とをロールミル上で反応させ、さらにマグネタイト60重量部及びポリプロピレンワックス (熔融粘度、140℃で約400センチポイズ) 5重量部を加えて混練した。得られたトナーは優れた特性を示した。

## 〔実施例7〕

例1で得られた重合体100重量部、アセチルアセトンコバルト(Ⅱ) (100℃以上で徐々に分解) 2重量部をロールミル上で反応させた。反応物100重量部にカーボンブラック8重量部及び金属錯塩染料 (商品名、ダボンファーストブラックB, C-I-Acid Black 68, BASF 社製) 4重量部をロールミルにて溶解混練した。微粉砕後、おおよそ5～20μの粒子を過してトナーとした。このトナー10重量部とキャリヤー鉄粉

し、分級してトナーを得た。このトナーのメルトイングックスは125℃・10秒の条件で1.15 g/10minであった。

本トナーを実施例1と同様にして、現像剤とし、さらに評価した。定着温度は150℃で、定着温度から200℃以上でもオフセットを生じなかった。また、5万枚の耐久テストでも変化は認められなかった。

## 〔実施例8〕

例1で合成した重合体100重量部をジメチルサルチル酸クロム塩2重量部を用いてロールミル上で反応させ、さらに実施例1と同様にしてトナーを試作し、評価を行なった。非常に優れた結果が得られた。

## 〔実施例9〕

例目において、金属化合物をアセチルアセトンリチウム5重量部に代えて反応させた。反応物80重量部、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体 (三洋化成社製、商品名BBM-73) 20重量部、マグネタイト60重量部をロール

(商品名、EPV250/400, 日本鉄粉社製) 90重量部とを混合し、現像剤とした。この現像剤を市販の複写機 (商品名、NP-5000, キヤノン社製) に適用した。150℃で定着し、210℃までの温度領域ではオフセットは全く認められなかった、耐久性にも非常に優れていた。

## 〔比較例3〕

例1で得られた重合体100重量部と実施例9で用いた金属錯塩染料4重量部とをロールミル上で十分溶解混練し、さらにカーボンブラック8重量部を加えて混練した。次いで、実施例9と同様にしてトナーを作り、評価したが、定着温度は150℃であったが、180℃から激しく定着ローラーにオフセットし、実用性がなかった。

上記例は、簡便な反応法では、安定な金属化合物による重合体の架橋が、進行しないことを示すものと考えられる。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 鶴

手続補正書（自発）

昭和 56 年 12 月 16 日

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和 56 年 特許第 64939 号

2. 発明の名称

トナー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子 3-30-2

名 称 (100) キヤノン株式会社

代表者 賀 来 龍 三 郎

4. 代 理 人

所 在 所 国 146 東京都大田区下丸子 3-30-2

特許庁  
キヤノン株式会社 (56-2111)

氏 名 (5587) 弁理士 佐藤 三 郎

特許第 57-178249 (10)

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

- (1) 明細書第 10 頁第 4 行中の「合する方法。」を「合する方法、」と補正する。
- (2) 明細書第 13 頁第 1 行中の「Pressvre」を「Pressure」と補正する。
- (3) 明細書第 18 頁第 4 行中の「100 度の範囲」を「100 度～600 度の範囲」と補正する。